

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-153144

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 03 C 3/16  
4/08

識別記号

庁内整理番号

6674-4G  
6674-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月8日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 近赤外カットフィルタガラスおよびその製造法

⑯ 特 願 昭60-295441

⑰ 出 願 昭60(1985)12月25日

⑱ 発 明 者 池 上 徹 静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5 東芝硝子株式会社  
内

⑲ 発 明 者 石 川 達 也 静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5 東芝硝子株式会社  
内

⑳ 出 願 人 東芝硝子株式会社 静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5

明 細 書

1. 発明の名称

近赤外カットフィルタガラスおよびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 重量百分率で  $P_2O_5$  65~85%、 $Al_2O_3$  5~17%、 $MgO + ZnO + CaO$  2~12%、 $BaO + SrO$  2~10%、 $B_2O_3 + SiO_2 + ZrO_2 + TiO_2 + La_2O_3 + Y_2O_3$  0.2~10%、 $SO_3$  1%以下、 $CuO$  0.5~8% なる組成を有する近赤外カットフィルタガラス。

(2) 重量百分率で  $P_2O_5$  65~85%、 $Al_2O_3$  5~17%、 $MgO + ZnO + CaO$  2~12%、 $BaO + SrO$  2~10%、 $B_2O_3 + SiO_2 + ZrO_2 + TiO_2 + La_2O_3 + Y_2O_3$  0.2~10%、 $SO_3$  1%以下、 $CuO$  0.5~8% なる組成が得られるように原料を調合し、かつ原料中に硫酸塩として  $SO_3$  を1~10重量%含有させて熔融する近赤外カットフィルタガラスの製造法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

本発明は、カラーVTRカメラの色補正フィルタ等を使用され、400~600nmの可視域を効率よく透過し、600~700nmの波長域をシャープカットする近赤外カットフィルタガラスおよびその製造法に関する。

[発明の技術的背景とその問題点]

カラーVTRカメラに使用されている撮像管の感光素子は、第2図の曲線Cに示すように可視域から1000nm付近の近赤外域に亘る分光感度を有している。従って、このままでは良好な色再現を得ることができないので、赤外側を吸収するフィルタを用いて通常の視感度(曲線D)に補正する。このフィルタは近赤外波長を選択的に吸収するように、リン酸ガラスにCuOを添加したフィルタガラスが使用されている。このガラスは多量の $P_2O_5$ と必須成分としてCuOを含有しており、酸化性の熔融雰囲気中で、多数の酸素イオンに配位された $Cu^{2+}$ イオンを形成させることによって青緑色を呈し、第1図の曲線Bに示すような近赤外カット特性を有するものである。

しかるに、上記のフィルタガラスは、近赤外カット効果を促進するためCuOの含有量を増大させると、一般に400～600nmにおける分光透過性が低下して緑色化の傾向を示し、かつ600～700nmにおけるシャープカット特性が悪化する。また基礎ガラスがリン酸ガラスであるため、耐候性が不十分であり、ガラス研磨面にウエザリングを生じるので、長期間にわたって使用するには難点があり、化学的耐久性を向上させることが望まれている。

#### 〔発明の目的〕

本発明は上記事情を考慮してなされたもので、400～600nmの波長域を効率よく透過し、600～700nmにおけるシャープカット特性が良好で、かつ化学的耐久性にすぐれた近赤外カットフィルタガラスおよびその製造法を提供することを目的とする。

#### 〔発明の概要〕

本発明は上記の目的を達成するために、アルカリ金属酸化物の含有量を0.2重量%以下とし、基

SO<sub>3</sub>はアルカリ金属、アルカリ土類金属、銅に係る調合原料を選択し硫酸塩とすることで導入され、化学的耐久性を向上させる成分である。また硫酸塩MnSO<sub>4</sub> (Mn:アルカリ金属、アルカリ土類金属、または銅)は熔融過程において化学反応を起し、 $MnSO_4 \rightarrow MnO + SO_3$ 、 $SO_3 \rightarrow SO_2 + O$ となり、この発生した酸素Oが熔融中のガラスを酸化性化に保持するので、Cu<sup>2+</sup>イオンの着色を促進し、近赤外線シャープカット性に著しい効果を示す。

次に本発明のガラス組成を前記範囲に限定した理由を説明する。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は65%未満では400nmにおける透過率が低下し、85%を超えるとリン酸ガラスの化学的耐久性を劣化させる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は5%未満では化学的耐久性が低下し、17%を超えると紫外域の透過率が低下し、かつ溶解性がわるくなる。

MgO、ZnO、CaOは1種または2種以上の含量が2%未満では化学的耐久性が低下し、かつ成形性がわるくなり、12%を超えるとCuOによる赤

礎ガラスの組成を調整したものである。すなわち重量百分率でP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 65～85%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～17%、MgO + ZnO + CaO 2～12%、BaO + SrO 2～10%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + ZrO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2～10%、SO<sub>3</sub> 1%以下、CuO 0.5～8%なる組成を有する近赤外カットフィルタガラスである。

また、前記ガラス組成が得られるように原料を調合し、かつ原料中に硫酸塩としてSO<sub>3</sub>を1～10重量%含有させて熔融する近赤外カットフィルタガラスの製造法である。

CuOは着色剤として添加され、近赤外シャープカットのための必須成分である。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はガラス網目を構成する主成分であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はリン酸ガラスの化学的耐久性を向上するための不可欠の成分である。MgO、ZnO、CaO、BaO、SrOはガラスの網目修飾酸化物であり、溶解性、成形性の向上および失透防止のための成分である。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は近赤外シャープカットに影響を与えることなく化学的耐久性を向上させる成分である。

外シャープカット性能を阻害する。BaO、SrOは単独または含量が2%未満では良好な近赤外シャープカット性能が得られず、10%を超えるとガラスに失透が生じる。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は1種または2種以上の含量が10%を超えるとガラスが失透性を有し、近赤外シャープカット性能を悪化させる。

SO<sub>3</sub>は1%を超えると可視域の吸収が増大するので好ましくない。

CuOは0.5%未満では良好な近赤外シャープカット効果が得られず、8%を超えると可視域全体の透過率が低下する。

Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>Oは化学的耐久性を低下させるので含有しないことが望ましいが、他の原料に含まれる不純物として混入が避けられないので0.2%まで許容される。

次に本発明のガラスの製造法において、調合原料中に硫酸塩として含有させるSO<sub>3</sub>を1～10重量%に限定した理由を説明する。

表

組成	実 施 例									比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	75	75	78	78	78	80	75	70	76	63	71	79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	13	11	11	11	11	10.5	13	13	15	13	11
MgO	5	3	3	3	2	1	5	5	5	8	3.3	6
ZnO		2									1.4	
CaO			2			2						
BaO	2.2	2.2	2.2	2.2	5.2	2.2	2.2	2.2	2.2	3	2.9	
SrO			0.7	2								
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						0.8				2		
SiO <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5		0.2
ZrO <sub>2</sub>	2.4	2	0.7	1.4			1.4	1.4	1.6	3		1
TiO <sub>2</sub>		0.4			1.4	0.8	1			1		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							2.5	1				0.7
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									1			
SO <sub>3</sub>	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02	0.02	0.05	0.5	0.05	0.2		0.1
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O + Li <sub>2</sub> O	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1	K <sub>2</sub> O 4.3	0.1
CuO	2	2	2	2	2	18	2	6.6	0.8	3	4.1	18
耐水性 (%)	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.01
近赤外シ ャープカッ ト性	良									不可	不可	不可
400～600nm の透過性	良									不可	不可	良

硫酸塩として導入されるSO<sub>3</sub>が1%未満では、溶融過程で分解反応が生じ酸化雰囲気を保持する効果がほとんど得られず、10%を超えると溶融時に著しく発泡し、ろつばから溢れ溶融が困難となる。また、ガラス中に残り泡が多く存在する。SO<sub>3</sub>を1～10重量%含有させることにより、本発明のガラスに対し、溶融が終了するまでSO<sub>3</sub>が残在し、酸化雰囲気を保持し、CuOによる近赤外線シャープカット性をよくし、ガラスの耐水性を向上させる。

## 〔発明の実施例〕

本発明の実施例を次表に示す。表中Na 1～Na 9は実施例で、Na 10～Na 12が比較例であり、ガラス組成は重量百分率で示す。また耐水性は日本光学硝子工業会規格の光学ガラスの化学的耐久性の測定法によって示してある。

(以 下 余 白)

前表のガラスはいずれも所定の酸化物組成が得られるように原料を秤量混合し、ろつばで1100～1400℃の温度で溶融し、攪拌、清澄後金型に鋳込み、徐冷した後切断、研磨して得たものである。Cuイオンは溶融中に還元されると、所望の分光透過特性を満足できないので溶融、清澄は酸化性雰囲気で行った。

実施例Na 1～Na 9ガラスは耐水性における減量率が0.01%以下であり、日本光学硝子工業会規格の1級の値0.05%未満に十分適合し、耐水性にすぐれていることが認められる。実施例Na 4ガラスおよび比較例Na 11ガラスの分光透過率特性を第1図の曲線AおよびBにそれぞれ示す。本発明のガラスは、近赤外シャープカット性および波長400～600nmの透過率においても、従来品よりはすぐれた特性を有している。

次に、本発明のガラスの製造法において、所定の調合原料中にSO<sub>3</sub>を8%導入し1400℃で5時間溶融したガラスにはSO<sub>3</sub>が0.02%含有され、原料中にSO<sub>3</sub>を5%導入し1300℃で2時間溶融したガ

ラスにはSO<sub>3</sub>が0.05%含有される。また、前記原料中にSO<sub>3</sub>を1.5%導入し1100℃で6時間溶融したガラスにはSO<sub>3</sub>が0.05%含有されている。これらのガラスはいずれも近赤外シャープカット性および耐水性にすぐれた特性を示す。

## 〔発明の効果〕

以上のように本発明のガラスは、リン酸ガラスにCuOを添加した近赤外カットフィルタガラスにおいて、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O等のアルカリ金属酸化物の含有量を0.2%以下に抑え、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の1種または2種以上、およびSO<sub>3</sub>を適量含有せしめたもので、化学的耐久性を向上させる利点を有し、かつ400～600nmの可視域を効率よく透過し、600～700nmの波長域をシャープカットするすぐれた効果を有している。

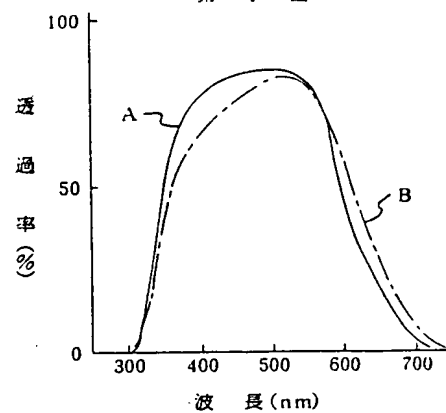
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明ガラスおよび従来ガラスの分光透過率特性を示す曲線図、第2図は撮像管の感光素子の分光感度特性を示す曲線図である。

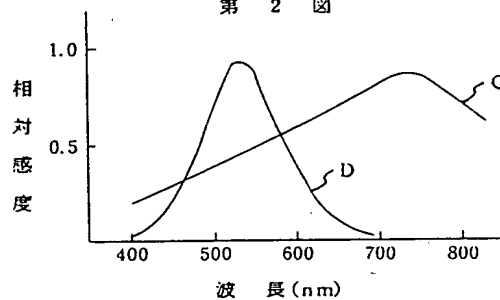
A ..... 本発明ガラス（実施例No.4）、  
B ..... 従来ガラス（比較例No.11）。

特許出願人 東芝硝子株式会社

第 1 図



第 2 図



BEST AVAILABLE COPY

007233679

WPI Acc No: 1987-230687/198733

XRAM Acc No: C87-097233

Near IR cutting filter glass - contg. oxide(s) of phosphorus, aluminium, magnesium, zinc, calcium, barium, strontium and rare earth metal(s)

Patent Assignee: TOSHIBA GLASS KK (TOSU )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62153144	A	19870708	JP 85295441	A	19851225	198733 B
JP 92008387	B	19920214				199211

Priority Applications (No Type Date): JP 85295441 A 19851225

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62153144	A		4		
JP 92008387	B		4		

Abstract (Basic): JP 62153144 A

The glass comprises (in wt.%) 65 - 85 P2O5, 5 - 17 Al2O3, 2 - 12 MgO+ZnO+CaO, 2 - 10 BaO+SrO, 0.2 - 10 B2O3+SiO2+ZrO2+TiO2 +La2O3+Y2O3, up to 1 SO3, and 0.5 - 8 CuO.

USE - For use in colour correcting filters of colour VTR cameras etc.

0/2

Title Terms: INFRARED; CUT; FILTER; GLASS; CONTAIN; OXIDE; PHOSPHORUS; ALUMINIUM; MAGNESIUM; ZINC; CALCIUM; BARIUM; STRONTIUM; RARE; EARTH; METAL

Index Terms/Additional Words: BORON; SILICON; ZIRCONIUM; TITANIUM; LANTHANUM; YTTRIUM; SULPHUR

Derwent Class: L01

International Patent Class (Additional): C03C-003/06; C03C-003/16; C03C-004/08

File Segment: CPI

BEST AVAILABLE COPY